

JAN - 1976

DEUTSCHES PATENTAMT



WEST GERMANY
GROUP... 1.1.3.
CLASS... 42.3.
RECORDED

DT 24 14 215 A1

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 24 14 215

Aktenzeichen:

P 24 14 215.2-41

Anmeldetag:

25. 3. 74

Offenlegungstag:

8. 1. 76

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

<p>03995X/03 A60 E36 G01 CHEM 25.03.74 CHEM WERKE HULS AG *DT 2414-215 25.03.74-DT-414215 (08.01.76) C08k-03/04 C09c-01/56 Carbon black purificn - by heating in an inert gas flow, used as rubber filler</p>	<p>G1-A11. 1 14</p>
<p>Carbon black, a by-product in the prepn. of acetylene by pyrolysis of hydrocarbons with an electric arc lamp, is treated by heating in an inert gas at 350-600°C until the amt. of volatile components is < 0.5 wt.%, pref. 0.1-0.2 wt.%. <u>ADVANTAGE/USE</u> The carbon black obtd. by the simple process has all the conventional uses, esp. as filler for rubber. <u>DETAILS</u> The process can also be carried out in a two stage process by heating at 250-350°C until the amt. of volatile components is reduced to 2.5-2.8 wt.% and then heating at 400-600°C until the amt. of volatile components is reduced to 0.2-0.1 wt.%. <u>EXAMPLE</u> 100g. of carbon black (contg. 6% empyrheuma) was preheated to 400°C. Vapour at a rate equiv. to 50 l. N₂/hr. was removed. After 20 min. the empyrheuma content of the black was reduced to 0.2% and after 60 mins. was reduced</p>	<p>to 0.1%.(8 pp.).</p> <p>CH₄ → C₂H₂ + C ↑ arc black</p> <p>File copy</p>

03995X

BEST AVAILABLE COPY

24 14 215 A1

SLN

123/4493

423-449.2

AU 1103

47601

DE 002414215 A
JAN 1976

Int. Cl. 2:

C 09 C 1-56
C 08 K 3-04

JAN - 1976

HLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



WEST GERMANY

2414215 A1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Nachbehandlung von Lichtbogenruß

⑦1

Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

⑦2

Erfinder:

Grasemann, Horst, Dr., 4370 Marl

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

2414215 A1

SLW

423/449.2

Unser Zeichen: O.Z. 2775

Verfahren zur Nachbehandlung
von Lichtbogenruß

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen in einem elektrischen Lichtbogen anfallenden Ruß durch Erhitzen.

Beim sogenannten Lichtbogenverfahren (Angewandte Chemie, Ausgabe B, 20. Jahrgang 1948, Nr. 10, S. 257 ff) zur Herstellung von Acetylen durch pyrolytische Spaltung von paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen fallen als Nebenprodukte Äthylen, Wasserstoff und Ruß an.

Der im Spaltgas enthaltende Ruß wird in nachgeschalteten Cyclonen abgeschieden und von seinen Gritanteilen weitgehend befreit.

Bislang gab es nur wenig Verwendungsmöglichkeiten für den beim Lichtbogenverfahren anfallenden Ruß. Seine physikalischen Eigenschaften schlossen bisher auch eine Verwendung als Kautschukfüllstoff aus.

In der Literatur sind viele Verfahren zur Nachbehandlung von Rußen bekannt. Bei den meisten Verfahren wird der Anteil an flüchtigen Kohlenwasserstoffen bei der Nachbehandlung erhöht und der pH gesenkt.

Aus der DT-AS 1 037 042 ist ein Verfahren zur Nachbehandlung von Ofenruß bekannt. Dabei wird der Ruß zunächst in einer flachen Schicht in Gegenwart von Luft - gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Wasserdampf erhitzt, wobei ein Teil des Rußes oxidiert und abgebrannt wird und gleichzeitig ein niedrigerer

pH erreicht wird. Den so vorbehandelten Ruß erhitzt man dann in einer nicht oxidierenden Atmosphäre auf 900 bis 1090°C. Ein so gewonnener Ruß ist für die Einmischung in einen Kautschuk geeignet.

Bei dem Verfahren nach der GB-PS 1 083 482 wird ein Furnaceruß in Gegenwart von Sauerstoff enthaltenden Gasen erhitzt, wobei der pH des Rußes erniedrigt und gleichzeitig der Anteil an flüchtigen Bestandteilen erhöht wird. Der Furnaceruß wird dabei in einen Kanalruß umgewandelt. Ein solcher Ruß kann ebenfalls im Reifensektor eingesetzt werden.

Die vorgenannten Verfahren eignen sich nicht, um Ruß, der bei der pyrolytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen in einem elektrischen Lichtbogen anfällt, in einen Ruß umzuwandeln, der als Verstärkerfüllstoff im Kautschuksektor eingesetzt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, Lichtbogenruß auf einfache Weise in einen Ruß umzuwandeln, der weiteren Einsatzzwecken als den bisher bekannten, beispielsweise als Kautschukfüllstoff, zugeführt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den Ruß bei 350 bis 600°C in einem Inertgasstrom erhitzt, bis der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen unter 0,5 Gewichtsprozent gesunken ist.

Bei Temperaturen unter 350°C gelingt es nicht, den Gehalt an flüchtigen Anteilen (Empyrheuma) unter 0,5 % zu senken. Es empfiehlt sich ebenfalls nicht, oberhalb von 600°C zu arbeiten, da oberhalb dieser Temperaturen Grit gebildet wird, der die kautschuktechnologischen Eigenschaften des nachbehandelten Rußes erheblich verschlechtert.

Befriedigende Ergebnisse des Rußes als Kautschukfüllstoff erhält man nur, wenn man den Gehalt auf unter 0,5 Gewichtsprozent absenkt. Bessere Ergebnisse erhält man, wenn man 0,1 bis 0,2 Gewichtsprozent erreicht. Gehalte unterhalb von 0,1 Gewichtsprozent sind nur schwer zu erreichen, da dieser Rest aus sehr hochsiedenden Substanzen besteht.

Erfindungsgemäß leitet man einen Inertgasstrom, vorzugsweise Stickstoff, über den Ruß, um das Entweichen der flüchtigen Bestandteile zu beschleunigen. Je nach Arbeitsweise kann man den Inertgasstrom auch durch den Ruß leiten. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile kann auch durch verminderten Druck zusätzlich gefördert werden. Die entweichenden Dämpfe werden nach den in der Technik üblichen Verfahren kondensiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl einstufig als auch mehrstufig betrieben werden. Eine mehrstufige Arbeitsweise hat gegenüber der einstufigen Arbeitsweise den Vorteil, daß man bei kontinuierlicher Fahrweise die flüchtigen Anteile möglichst tief senken kann. Im Regelfall genügt es, wenn man in zwei Stufen arbeitet. Dabei wird der Ruß zunächst auf 250 bis 350°C erhitzt, bis der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auf 2,5 bis 2,8 Gewichtsprozent gesunken ist. In der zweiten Stufe wird der Ruß dann bei 400 bis 600°C erhitzt, bis der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auf 0,2 bis 0,1 Gewichtsprozent gesunken ist.

Erfindungsgemäß kann jede beliebige Apparatur für den Erhitzungsvorgang gewählt werden, die es gestattet, Feststoffe zu erhitzen und Gase oder Dämpfe abzuführen. So kann beispielsweise ein Rührreaktor mit Gaseingangsleitung und Abgasleitung mit nachgeschalteter Kondensationsanlage verwendet werden. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird z.B. eine Anzahl von Rührreaktoren hintereinander geschaltet.

Wie aus den angegebenen Beispielen hervorgeht, verbessert das erfindungsgemäße Verfahren in überraschender Weise die physikalischen Eigenschaften des Lichtbogenrußes so weit, daß der Einsatz des Rußes als Kautschukfüllstoff möglich ist.

Beispiel 1

Als Apparatur dient ein elektrisch beheizter 2l-Glaszylinder. Ein Ankerrührer mit schräggestellten Blattflügeln bewirkt eine gute Umwälzung des Rußes. Die Zu- und Abführung des Stickstoffs erfolgt durch Öffnungen im Deckel des Reaktionsgefäßes. Zur Temperaturkontrolle ist ein Thermoelement eingebaut.

100 g Lichtbogenruß mit 6 % Empyrheumagehalt werden in den auf 400°C vorgeheizten Glaszylinder gegeben. Zur Abführung entstehen-der Dämpfe werden 50 l N₂/h oberhalb des Rußes durch den Glaszylinder geleitet. Das austretende Gas wird über eine Wasserta-
uchung abgeführt. Nach 20 Minuten ist der Empyrheumagehalt des Rußes auf 0,2 % und nach insgesamt 60 Minuten auf 0,1 % gefallen.

Zur Bestimmung des Empyrheumas bzw. des Kohlenwasserstoffgehaltes im Ruß wird eine Rußeinwaage mit Aceton bis zur Gewichtskonstanz ausgewaschen. Aus der Gewichts-
differenz des Rußes errechnet sich der Kohlenwasserstoffgehalt. Die in den Beispielen angegebenen Prozentzahlen geben Gewichtsprozent wieder.

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 100 g des-
selben Lichtbogenrußes in einer Stunde ohne Stickstoffzuführung auf 450 °C aufgeheizt und dann unter einem Stickstoffstrom von 50 l/h bei 450°C geglüht. Nach der einstündigen Aufheizzeit ist der Empyrheumagehalt auf 2,2 % und nach 30, 60 und 180 weiteren Minuten Glühzeit unter einem Stickstoffstrom von 50 l/h auf 1,1 %, 0,72 % und 0,6 % gefallen.

Zur guten Entfernung des Empyrheumas durch Erhitzen des Rußes ist also die Stickstoffströmung schon von Heizungsbeginn an wichtig.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden in einer gleichen Apparatur aus Quarz 100 g desselben Lichtbogenrußes in das auf 600°C vorgeheizte Reaktionsgefäß gegeben. Zur Abführung entstehender Dämpfe werden 50 l N₂/h oberhalb des Rußes durch das Reaktionsgefäß geleitet. Nach 5 Minuten ist der Empyrheumagehalt auf 0,3 % und nach weiteren 7 Minuten auf 0,1 % gefallen.

Beispiel 4

Zur Qualitätsbestimmung wird Kautschuk SBR (BUNA[®] Hüls 1500) mit partiell von flüchtigen Anteilen befreitem Ruß vulkanisiert. Die Prüfung der Vulkanisate läßt Qualitätsgraduierungen nach der Höhe des Empyrheumagehaltes im eingesetzten Ruß erkennen. So steigen die folgend aufgeführten Modulwerte mit fallendem Empyrheumagehalt des verwendeten Rußes:

Empyrheumagehalt im Einsatzruß	Spannungswert bei 300 %
6 %	95
2,8 %	120
1,5 %	140
0,5 %	150
0,1 %	165

(Werte am Normring R I DIN 53 504 gemessen)

Beispiel 5

Den Unterschied zwischen unbehandeltem Lichtbogenruß und behandeltem mit 0,1 % Empyrheuma kann man außerdem an folgenden Meßdaten erkennen:

	Lichtbogenruß		HAF-Ruß
	unbehandelt 6 % Empyrheuma	behandelt 0,1 % Empyrheuma	
Oberfläche BET	85 m ² /g	92 m ² /g	73,4
Jodadsorption (ASTM D 1510)	37 mg/g	88 mg/g	88
DBP-Adsorption (nach ASTM D 2414)	164 ml/g	150 ml/g	123
Vulkameterdaten t 10 %	6	9	12
Vulkameterdaten t 90 % (Vulkametrie Vornorm DIN 53 529)	16,4	24,9	25
Bleibende Dehnung	17,0	12,0	10
Spannungswert bei 300 % Dehnung (Werte am Normring RI DIN 53 504)	98 kp/cm ²	165 kp/cm ²	170 kp/cm ²



Patentansprüche

1. Verfahren zur Nachbehandlung von bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen in einem elektrischen Lichtbogen anfallenden Ruß durch Erhitzen,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man den Ruß bei 350 bis 600°C in einem Inertgasstrom erhitzt, bis der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen unter 0,5 Gewichtsprozent gesunken ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man den Ruß solange erhitzt, bis der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auf 0,1 bis 0,2 Gewichtsprozent gesunken ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man in einer ersten Stufe den Ruß auf 250 bis 350°C erhitzt, bis der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auf 2,5 bis 2,8 Gewichtsprozent gesunken ist und dann in einer zweiten Stufe auf 400 bis 600°C erhitzt, bis der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auf 0,2 bis 0,1 Gewichtsprozent gesunken ist.

4. Verwendung des nach den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten Rußes,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Ruß als Kautschukfüllstoff eingesetzt wird.

651

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.